第18講　酸・塩基平衡

4　弱酸(弱塩基)を使用する中和と平衡

弱酸(弱塩基)は電離が可逆であるため，平衡を考えていくことになる。弱酸(弱塩基)を使用する中和では，中和滴定前，中和点前，中和点の３種の平衡に注目する。それぞれの点で，どのような平衡が成立するのか，どのような公式が成立するのか，しっかりみていこう。

(1)　弱酸(弱塩基)の電離平衡

弱酸HXについて考える。

$$HX + H_2O \rightleftarrows H^+ + X^-$$

この可逆反応の平衡定数は

$$K=\frac{[H^+][X^-]}{[HX][H_2O]}$$

となり，$[H_2O]$は一定とみなせるため，

$$K[H_2O]=K_a=\frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

と表すことができる。これを弱酸の電離定数という。

この弱酸の電離度をαとおくと，電離定数のK_aは，

$$K_a=\frac{[H^+][X^-]}{[HX]}=\frac{C\alpha\cdot C\alpha}{C(1-\alpha)}=\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

	HX	$\rightleftarrows$	H^+	+	X^-	(mol/L)
前	C		0		0	
量	$-C\alpha$		$+C\alpha$		$+C\alpha$	
後	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$	

となる。

αが１に比べて極めて小さいとき，$1-\alpha \fallingdotseq 1$とみなせるため，

$$K_a=C\alpha^2$$

となる。

これにより，

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_a}{C}} \qquad [H^+]=\sqrt{CK_a}$$

が成立する。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

(2) 緩衝溶液

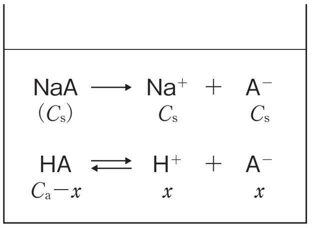
弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点前のコニカルビーカーの中は，未反応の弱酸HAと中和反応して生成した塩NaAの混合溶液である。

このような，弱酸とその塩の混合溶液または弱塩基とその塩の混合溶液は緩衝溶液とよばれる。それは，少量の酸や塩基を加えてもpHがほぼ一定に保たれる性質(緩衝作用)をもつからである。

C_a mol/Lの弱酸HAと C_S mol/Lの塩NaAの混合溶液を考える。

塩は水中で完全電離しているため，混合溶液中にはA^-イオンが多数存在しており，弱酸の電離が抑制された状態になっている。



(単位：mol/L)

よって$[HA] \fallingdotseq C_a$，$[A^-] \fallingdotseq C_S$の近似が成立し，
弱酸の電離定数K_aは

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \fallingdotseq \frac{[H^+]C_S}{C_a}$$

となるため，水素イオンの濃度は

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_S}$$

となる。

緩衝溶液に少量の酸や塩基を加えても，pHがほぼ一定に保たれるのは，

H^+を加えると

$$A^- + H^+ \longrightarrow HA$$

OH^-を加えると

$$HA + OH^- \longrightarrow H_2O + A^-$$

が起こり，溶液中のH^+やOH^-の濃度はほとんど変化しないためである。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

(3) 塩の加水分解平衡

弱酸HAに強塩基NaOHを滴下していく中和滴定で考える。

中和点では，弱酸は全て反応して塩NaAに変化している。よって中和点ではNaA水溶液になっている。

水中で，弱酸由来の塩は以下のような加水分解を起こしている。

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

このとき，平衡定数Kは

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

となる。水の濃度は一定とみなすことができるため，

$$K[H_2O] = \underset{\text{加水分解定数}}{K_h} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

加水分解度をhとおくと

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} \fallingdotseq Ch^2$$

	A^-	+ H_2O	⇄ HA	+ OH^- (mol/L)
㊒前	C	—	0	0
量	$-Ch$	—	$+Ch$	$+Ch$
後	$C(1-h)$	—	Ch	Ch

となる。（通常hは1に比べて極めて小さいため，近似してよい）

また，

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

となるため，

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{CK_w}{K_a}}$$

となる。

☆　酸や塩基の平衡は入試で大きな差になる一つである。公式をすらすら使えるように練習しておこう。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第18講　演習問題

1　次の問に答えよ。なお，温度は25℃で一定とする。また，水のイオン積は，

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} (mol/L)^2$$

である。

酢酸とその塩の電離に関する設問(a)～(d)に答えよ。必要であれば，$\log_{10}2 = 0.30$，$\log_{10}2.7 = 0.43$を用いること。

(a)　酢酸CH_3COOHは1価の弱酸であり，水に溶かすと，次のように電離する。

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

この反応の電離定数K_aは，式①

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad ①$$

で表され，$K_a = 2.7 \times 10^{-5}$ mol/Lである。このとき，濃度が0.27mol/Lの酢酸水溶液のpHを，酢酸の水溶液中での電離度が1よりも十分小さいものと近似して求めよ。

(b)　酢酸ナトリウムCH_3COONaを水に溶かすと，ほぼ完全に電離して酢酸イオンCH_3COO^-を生じる。

この酢酸イオンの一部は次のように水と反応する。

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

すなわち，酢酸イオンは弱塩基として働く。この加水分解反応の加水分解定数K_hは式②

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad ②$$

で表される。K_hの値を有効数字2桁で求めよ。

(c)　濃度が0.27mol/Lの酢酸水溶液20mLに，同じ濃度の水酸化ナトリウム水溶液を20mL加えたときの水溶液のpHを求めよ。なお，加水分解する酢酸イオンの割合は，1よりも十分に小さいものと近似して求めよ。

(d)　濃度が0.27mol/Lの酢酸水溶液30mLに，同じ濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10mL加えたときの水溶液のpHを求めよ。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

2　問1　ある温度において，アンモニアの電離定数K_bは2.0×10^{-5}mol/Lである。0.20mol/Lのアンモニア水溶液におけるアンモニアの電離度はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

また，水のイオン積を1.0×10^{-14}(mol/L)^{2}とすると，この水溶液のpHはいくらか。小数点以下第1位まで求めよ。必要ならば，log2＝0.3を用いよ。

問2　問1のアンモニア水溶液20mLと0.40mol/Lの塩化アンモニウム水溶液5.0mLを混合したとき，この水溶液のpHはいくらか。小数点以下第1位まで求めよ。なお，水のイオン積は1.0×10^{-14}とし，必要ならば，log2＝0.3を用いよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第18講　確認テスト

1　0.070mol/Lの酢酸水溶液のpHはいくらか。次の①〜⑧のうちから最も近いものを1つ選べ。ただし，酢酸の電離定数はK_a＝2.8×10^{-5}〔mol/L〕，$\log_{10}14$＝1.15とする。

①　1.4　②　1.9　③　2.4　④　2.9

⑤　3.4　⑥　3.9　⑦　4.4　⑧　4.9

2

問1　0.10molの酢酸と0.10molの酢酸ナトリウムを溶解した1.0Lの混合水溶液のpHとして適切な値をa〜fの中から一つ選べ。ただし，酢酸のK_aは2.0×10^{-5}〔mol/L〕，$\log_{10}2$＝0.30とする。

a.　3.3　b.　3.7　c.　4.3　d.　4.7　e.　5.3　f.　5.7

問2　問1と同様の作用を示す物質の組み合わせをa〜eの中から一つ選べ。

a.　塩酸と塩化ナトリウム

b.　硝酸と硝酸ナトリウム

b.　水酸化カリウムと塩化カリウム

d.　アンモニアと塩化アンモニウム

e.　水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第18講　演習問題

1　(a)　2.57　(b)　3.7×10^{-10}mol/L　(c)　8.85　(d)　4.27

2　問１　電離度…1.0×10^{-2}，pH…11.3
問２　9.6

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第18講　確認テスト

1　④

【解説】

近似的な α を求めてみると，

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{0.070}} = 2 \times 10^{-2} < 0.05$$

よって近似が可能である。

$$[H^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.070 \times 2.8 \times 10^{-5}} = 14 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

よって pH＝ 4 － $\log_{10}14$＝ 4 － 1.15＝2.85

2　問１　d　　問２　d

【解説】

問１　緩衝溶液の公式より

$$[H^+] = K_a \times \frac{C_a}{C_s} = 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{0.10} = 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

よって　pH＝ 5 － $\log_{10}2$ ＝ 5 － 0.30＝ 4.7

問２　緩衝溶液は「弱酸とその塩」もしくは「弱塩基とその塩」の混合溶液である。よって d のアンモニア（弱塩基）と塩化アンモニウム（弱塩基の塩）が適切である。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。